

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-120458

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
G11B 7/24

(21)Application number : 2000-313994

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.2000

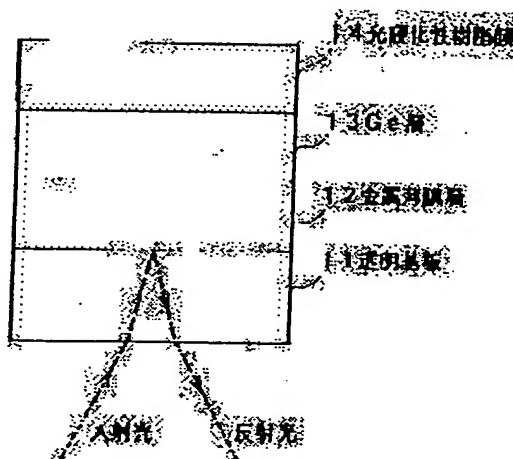
(72)Inventor : SHIBAKUCHI TAKASHI  
HARIGAI MASATO  
FUJII TOSHISHIGE  
KAGEYAMA YOSHIYUKI  
ONAKI NOBUAKI

## (54) WRITE ONCE READ MANY OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a so-called High to Low write once read many optical recording medium wherein the reflectance after recording reduces, and also, provide a write once read many optical recording medium of a high reflectance and a high sensitivity by a layer constitution of a less number of layers.

**SOLUTION:** On a transparent base plate 11 made of a polycarbonate resin, an Al-Ti alloy layer and a Ge layer 13 on the top of the Al-Ti alloy layer are formed into films by a sputtering method in this order. In this case, for the Al-Ti alloy layer, the Ti content of a metal foil layer 12 is 1.0 wt.%. Thus, a recording layer comprising the two layers is formed, and a protective layer comprising a photo-curing resin film (ultraviolet ray curing resin) 14 is spin-coated on the recording layer to form this optical recording medium. Then, the reflectance of an unrecorded section is made higher than the reflectance of a recording marked section, and recording/reproduction is performed from the base plate side. Thus, a High to Low recording can be realized, and a ROM interchangeability becomes possible.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-120458

(P2002-120458A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 1		5 2 2 A 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 2 2 D
		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-313994(P2000-313994)

(22)出願日 平成12年10月13日(2000.10.13)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 芝口 孝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 針谷 眞人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

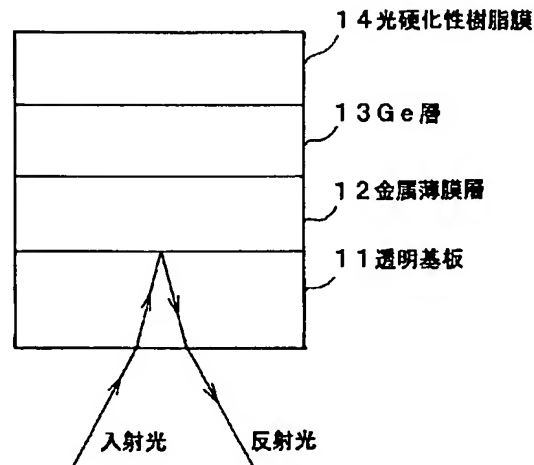
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 追記型光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 第1の目的は、記録後の反射率が低下するいわゆるHigh to Lowの追記型光記録媒体を提供することであり、第2の目的は、層数の少ない層構成で高反射率・高感度の追記型光記録媒体を提供することである。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂からなる透明基板11上に、Al-Ti合金層(金属薄膜層12:Ti含有量1.0wt%)と、その上のGe層13とを順次バタリング法で成膜することにより、これら2層からなる記録層を形成し、この記録層上に光硬化性樹脂膜(紫外線硬化樹脂)14からなる保護層をスピンコートして光記録媒体とした。未記録部の反射率を記録マーク部の反射率よりも高くし、基板側から記録・再生を行うことでHigh to Lowの記録を実現することができ、これによりROM互換が可能となった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に金属もしくは半金属、またはこれらの合金からなる第1層と、GeまたはGe合金からなる第2層とで形成した記録層を有することを特徴とする追記型光記録媒体。

【請求項2】 基板上に第1層と、その上の第2層とで形成した記録層を有し、かつ、未記録部の反射率が記録マーク部の反射率よりも高いことを特徴とする請求項1に記載の追記型光記録媒体。

【請求項3】 第2層の膜厚が10nm以上、70nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の追記型光記録媒体。

【請求項4】 第1層がAu、Ag、Cuまたは、これらを主成分とする合金からなり、その膜厚が20nm以下であることを特徴とする請求項2または3に記載の追記型光記録媒体。

【請求項5】 第1層がAlまたはAlを主成分とする合金からなり、その膜厚が15nm以下であることを特徴とする請求項2または3に記載の追記型光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体にレーザー光を集光照射し、記録層を形成する記録材料に変化を生じさせて情報の記録・再生を行う追記型の光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】特開平6-171236号公報に開示された光記録媒体はGe層と、Al層またはAuとの2層を記録層とするものである。すなわちこの光記録媒体は、レーザー光を照射することによりAl層またはAu層と、Ge層との間にAlまたはAuと、Geの相互拡散を起こさせ、これによりAlまたはAuと、Geの偏析が生じて、光学定数の変化が起こることを利用するものである。

【0003】現在、記録可能なCDとして、有機物質である色素を記録材料に用いたものが市販されている。しかし、この記録材料は光による劣化を起こしやすいうえ、記録波長の許容度が極度に狭く、また再生光の波長によっては、反射率の変化が大きいという問題があった。

【0004】一方、無機材料を記録材料として用いる場合は、高反射率を得るために金属を記録材料として用いる必要があるが、金属材料は融点が高いため、記録感度が低いという欠点がある。現在知られている光ディスクを分類すると、オーディオコンパクトディスクに代表される再生専用型と、一回記録が可能な追記型と、光磁気効果及び相変化を利用した書き換え可能型とがある。

【0005】一回記録型の記録材料である無機材料を用いた光記録媒体としては、Te系を代表とした穴明け型と、相変化型及び熱拡散型のものがある。穴明け型の記

録材料はTeC、TeSe等であり、また相変化型はTeO<sub>2</sub>が典型例である。熱拡散型ではAlまたはAuと、Geとが相互に熱拡散し、その結果光学定数が変化する。

【0006】一方、有機材料としてはポリメチン系、環状アザヌレン系等の色素が利用される。しかし、これらの有機材料は耐光性が充分でない。また、無機材料の穴明け型に用いられるTeは耐湿性に問題があり、相変化型であるTeO<sub>2</sub>型の記録層は反射率の点で従来のCDと互換性がなく、AlまたはAuと、Geとの熱拡散型は、特開平6-171236号公報に詳述されているように、記録後の反射率が高くなる、いわゆるLow to High (ロウ→ハイ記録)の光記録媒体であるため、ROMとの互換性がないのが問題である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記問題点に鑑みなされたもので、第1の目的は、一回記録が可能な追記型光記録媒体に関し、上記熱拡散型を利用した場合の問題点を解決し、記録後の反射率が低下する、いわゆるHigh to Lowの追記型光記録媒体を提供することにある。本発明の第2の目的は、層数の少ない層構成で高反射率・高感度の追記型光記録媒体を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の追記型光記録媒体は、基板上に金属もしくは半金属、またはこれらの合金からなる第1層と、GeまたはGe合金からなる第2層とで形成した記録層を有することを特徴とする。

【0009】請求項2に記載の追記型光記録媒体は、請求項1において基板上に第1層と、その上の第2層とで形成した記録層を有し、かつ、未記録部の反射率が記録マーク部の反射率よりも高いことを特徴とする。

【0010】請求項3に記載の追記型光記録媒体は、請求項1または2において、第2層の膜厚が10nm以上、70nm以下であることを特徴とする。

【0011】請求項4に記載の追記型光記録媒体は、請求項2または3において、第1層がAu、Ag、Cuまたは、これらを主成分とする合金からなり、その膜厚が20nm以下であることを特徴とする。

【0012】請求項5に記載の追記型光記録媒体は、請求項2または3において、第1層がAlまたはAlを主成分とする合金であり、その膜厚が15nm以下であることを特徴とする。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の追記型光記録媒体の構成を示した断面図である。この光記録媒体は、透明基板11上に第1層としての金属薄膜層(金属層)12および、第2層としてのGe層13を、スバッ

タリングにより順次形成した構成となっている。Ge層13上には保護用として、光硬化性樹脂膜14がスピコートされている。

【0014】透明基板11としてはアクリル系や、ポリカーボネート(PC)等のプラスチック基板が使用される。金属層12の材料としてはAl、Ti、Au、Ag、Cu、Sn、Ni、Crまたは、これらの合金が用いられる。なお、この金属層に替えて、B、Si、Sb、Se、Te等の半金属あるいは、これらと上記金属との合金からなる層を形成することもできる。

【0015】ここで、上記光記録媒体の記録メカニズムについて概述する。レーザー光の照射により金属層12とGe層13との間に、(金属層12を形成する)金属元素たとえばAlと、Geとの相互拡散を起こさせる。これによりAlとGeの偏析が生じて光学定数の変化が起こることを利用するものである。

【0016】さらに具体的に説明する。レーザー光の照射によりGe層上のスポット部の温度が上昇するとGe層とAl層の、GeとAlが相互に熱拡散し、スポット部が記録前のAl層部分に比較してGeリッチになる。Ge及びAlの膜厚によっては、このスポット部がAlからGeのみになる場合がある。これは、Alが蒸発消失しているためではなく、拡散によるものであることが、オージェ電子分光法で確認されている。したがって反射率は減少することになる。上記図1の構成では、Ge層の替えてGe合金層を用いることもできる。この場合にも、上と同様に相互拡散が生じて反射率が減少する。

【0017】

【実施例】実施例1、2

図2(実施例1)、図3(実施例2)に、上記層構成を用いた光記録媒体の反射率と吸収率を示す。符号Rは反射率、符号Aは吸収率である。これらの図は多層薄膜を、一般によく知られているマトリックス法を用いて計算したものであり、横軸は金属層の厚さを表わしている。金属層の材料は、Al-Ti合金(Ti含有量1.0wt%)である。波長はいずれも $\lambda = 650\text{nm}$ で計算した。

【0018】ここで用いた光学定数 $n$ 、 $k$ ( $n$ は屈折率、 $k$ は消衰係数)は、Al-TiおよびGeの各々の単膜を2000Å厚にガラス基板上にスパッタリングし、得られた各々の単膜サンプルをエリブソメーター(He-Ne:  $\lambda = 633\text{nm}$ )で測定して求めた。以下にその値を示す。

Al-Ti薄膜の光学定数 $n$ 、 $k$

$n = 1.05$ ,  $k = -5.70$  (1)

Ge薄膜の光学定数  $n$ 、 $k$

$n = 4.86$ ,  $k = -1.76$  (2)

【0019】図2はGeの膜厚を20nmに固定し、Al-Ti膜の膜厚を0から20nmまで変化させたとき

のAl-Ti膜厚と、反射率Rおよび吸収率Aとの関係を表わしたものである。反射率Rと吸収率Aは反比例の関係にあり、Al-Ti膜の膜厚を増加させて反射率を高くすると吸収率Aは減少する。吸収率Aが減少すると、レーザー集光スポット内の膜中の温度上昇が抑えられるため、感度が低下する。したがって、Al-Ti/Geの2層構成の場合においては、感度の低下を抑えるため吸収率Aを30%以上に確保し、かつ高反射率( $R > 45\%$ )にするには、Al-Ti膜の膜厚 $d_1$ を $d_1 \leq 15\text{nm}$ とするのが望ましい。

【0020】図3はGeの膜厚を60nmに固定し、Al-Ti膜の膜厚を0から20nmまで変化させたときのAl-Ti膜厚と、反射率Rおよび吸収率Aとの関係を表わしたものである。図2と図3を比較して明らかにGeの膜厚を厚くすると、Al-Ti膜の厚さが10nm以下の領域で吸収率Aが大きく増加する。

【0021】実施例3、4

図4(実施例3)、図5(実施例4)に、金属層の材料としてAuを使用した光記録媒体の反射率Rと吸収率Aを示す。波長は実施例1、2と同様に $\lambda = 650\text{nm}$ で計算した。ここで用いたAuの光学定数 $n$ 、 $k$ は、Auの単膜を2000Å厚にガラス基板上にスパッタリングし、得られた単膜サンプルをエリブソメーター(He-Ne:  $\lambda = 633\text{nm}$ )で測定して求めた。以下にその値を示す。

Au薄膜の光学定数 $n$ 、 $k$

$n = 0.22$ ,  $k = -3.52$  (3)

【0022】図4はGeの膜厚を20nmに固定し、Auの膜厚を0から20nmまで変化させたときのAu膜厚と、反射率Rおよび吸収率Aとの関係を表わしたものである。図4で明らかにように、高反射率で高い吸収率( $A > 30\%$ )を得るためには、Auの膜厚 $d_1$ を $d_1 \leq 20\text{nm}$ とするのがよい。

【0023】図5はGeの膜厚を60nmに固定し、Auの膜厚を0から20nmまで変化させたときのAu膜厚と、反射率Rおよび吸収率Aとの関係を表わしたものである。図4との比較で明らかにように、Geの膜厚を厚くすると吸収率Aが大きく増加する。

【0024】実施例5

図6は図2、図3の実施例に係る光記録媒体(PC基板上にAl-Ti合金膜およびGe膜を形成)において、Al-Tiの膜厚を10nmに固定するとともに、Geの膜厚を0から100nmまで変化させた場合のGeの膜厚と、反射率Rおよび吸収率Aとの関係を示したものである。

【0025】図6で明らかにように、Geの膜厚が10nmから35nmの膜厚領域においては、反射率Rは30%から67%程度までGeの膜厚が増加するに従って増加する。逆に吸収率Aは50%から30%程度まで減少する。Geの膜厚が35nmから70nmの領域で

10

20

30

40

50

は、反射率Rは67%から55%まで下り、逆に吸収率Aは30%から40%程度まで増加する。Geの膜厚が70nm以上では反射率Rと吸収率Aは共に、定常値(Rは約60%、Aは約40%)に近づく。Ge膜厚を薄くして高感度光記録媒体を得る場合には、Ge膜厚d2を;  $d2 \leq 35 \text{ nm}$ に設定するのがよい。また、感度に余裕がある場合は、Geの膜厚を  $d2 \leq 70 \text{ nm}$ に設定しても問題がない。

#### 【0026】実施例6

図7はPC基板上に形成したAuとGeとの層構成の反射率Rと吸収率Aを、Geの膜厚を0から100nmまで変化させて計算したものである。この場合、Auの膜厚は10nmに固定した。図7から明らかなように、Geの膜厚が10nmから35nmまで増加すると、反射率Rは15%から60%程度まで増加し、吸収率Aは55%から33%程度まで逆に減少する。Geの膜厚が35nmから70nmになると反射率Rは60%から40%に減少し、吸収率Aは33%から58%まで逆に増加する。

【0027】Ge膜厚が70nm以上では、反射率Rと吸収率Aは共に、定常値(Rは約47%、Aは約54%)に近づく。したがって、Au膜の場合にも図6の実施例と同様に、高感度化するにはGe膜厚d2を、 $d2 \leq 35 \text{ nm}$ に設定するとよい。また、感度に余裕がある場合は、 $d2 \leq 70 \text{ nm}$ に設定しても何ら問題ない。

【0028】なお、上記したAu膜を用いた実施例(図4、図5、図7)においてAuの他に、Auを主成分とした合金、Ag、CuあるいはAg、Cuを主成分とした合金についても、光学定数n、kがAuの値に近いので、同様の結果となる。また、Al-Ti膜を用いた実施例(図2、図3、図6)においてAl-Ti膜の他に、AlあるいはAlを主成分とした他の合金についても、光学定数n、kがAl-Ti(Ti含有量1.0wt%)の値に近いので、同様の結果となる。

#### 【0029】実施例7

次に、本発明の光記録媒体および、これによる記録・再生の実施例について述べる。トラッキング用の溝を設けたポリカーボネート基板上に厚さ12nmのAl-Ti層、厚さ20nmのGe層を順次スパッタリング法により成膜後、Ge層表面に紫外線硬化樹脂をスピコートした(光硬化性樹脂による保護膜の形成)。

【0030】作製した光ディスクを線速3.5m/sで回転し、トラック上20MHzの信号を記録した。このときの光学系は $\lambda = 650 \text{ nm}$ 、対物レンズNA=0.

6、レーザーパワーは7mWに設定した。信号を記録した光ディスクの再生信号から、未記録部の反射率46%、記録マークの反射率は18%となり、モジュレーションの値として約60%が得られた。これらの実施結果から、作製した光記録媒体は、記録マークの反射率が未記録部の反射率よりも低い、いわゆるHigh to Lowの再生信号特性をもつことが確認された。

#### 【0031】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、請求項1に記載の発明では、基板上に金属又は半金属、あるいはこれらの合金からなる第1層と、GeまたはGe合金からなる第2層とで記録層を形成したので、記録層の層数が少なく、低価格化が容易であり、かつ高反射・高感度の追記型光記録媒体を提供することができる。

【0032】請求項2に記載の発明では、基板上に第1層と、その上に第2層とを設けて記録層を形成するとともに、未記録部の反射率を記録マーク部の反射率よりも高くしたので、基板側から記録・再生を行うことでHigh to Lowの記録を実現することができ、このためROM互換が可能となる。

【0033】請求項3、4、5に記載の発明によれば、請求項1、2の発明よりも更に顕著な効果を奏する光記録媒体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る光記録媒体の構造を示す断面図である。

【図2】実施例1に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

【図3】実施例2に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

【図4】実施例3に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

【図5】実施例4に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

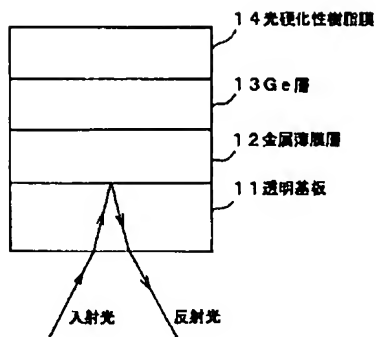
【図6】実施例5に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

【図7】実施例6に係る光記録媒体の光学特性を示すグラフである。

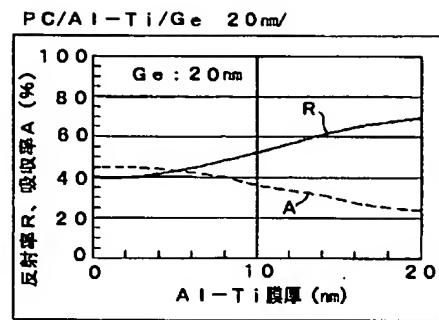
#### 【符号の説明】

- 11 透明基板
- 12 金属薄膜層
- 13 Ge層
- 14 光硬化性樹脂膜

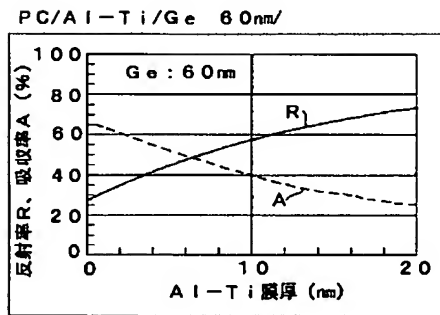
【図1】



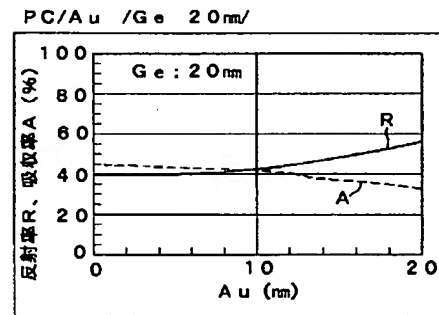
【図2】



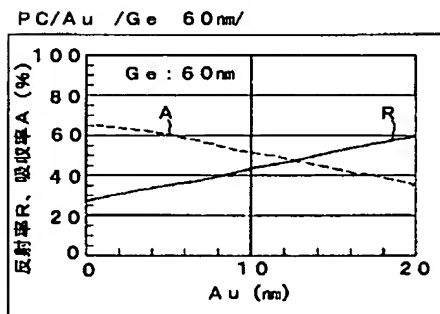
【図3】



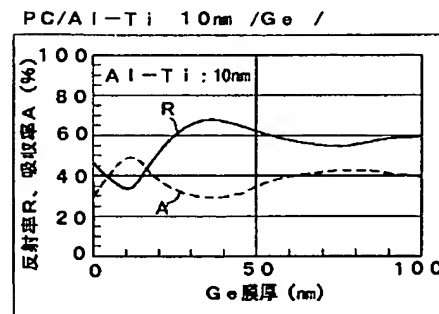
【図4】



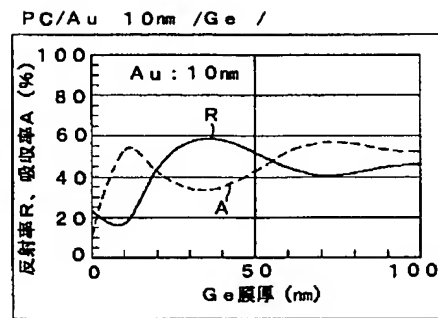
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 影山 喜之  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 小名木 伸晃  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA21 EA43 FA02 FA14  
FB05 FB17 FB21  
5D029 HA04 JA01 JB03 JB05 JB17  
JB35 JC02